

⑫ 公開特許公報(A) 平2-262324

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月25日

H 01 L 21/027  
C 23 C 16/32  
G 03 F 1/16

A

8722-4K  
7428-2H  
7376-5F

H 01 L 21/30

3 3 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 X線透過膜およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-246765

⑰ 出 願 平1(1989)9月22日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)3月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-83396

㉑ 発 明 者 小 林 正 人 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
㉒ 発 明 者 山 口 洋 一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
㉓ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
㉔ 代 理 人 弁理士 中村 静男

明 細 書

1. 発明の名称

X線透過膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 珪素と炭素との比率(Si/C)が1.4～4.1である炭化珪素を含む膜からなることを特徴とするX線透過膜。
- (2) 炭化珪素を含む膜が、多結晶SiCと多結晶Siより成ることを特徴とする請求項1に記載のX線透過膜。
- (3) ホットウォール方式を用いたCVD法により、減圧下で、珪素含有ガスと炭素含有ガスを反応させるかまたは珪素-炭素含有ガスを分解させて、珪素と炭素との比率(Si/C)が1.4～4.1である炭化珪素を含む膜を基板上に形成することを特徴とするX線透過膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はX線透過膜およびその製造方法に係り、特にX線リソグラフィ用マスク等に使用される

X線透過膜およびその製造方法に関する。

[従来の技術]

X線透過膜として、窒化珪素膜や窒化ホウ素膜が用いられていた。しかし、これらの膜はX線照射耐性が劣るという理由で、近年、X線照射耐性に優れているといわれている材料として化学量論組成のSiC膜が検討されている。

ところで、X線透過膜としての炭化珪素膜をCVD法により成膜する方式として、炭化珪素を数百μmの厚さに被覆したグラファイトサセプタ上に基板を載せ、誘導加熱されたサセプタからの熱伝導で基板を加熱しつつ炭化珪素膜を基板上に成膜するゴールドウォール(Cold-wall)方式と、反応炉の外周に設けられたヒーターにより反応炉を加熱することにより、間接的に基板を周囲から加熱しつつ炭化珪素膜を基板上に成膜するホットウォール(Hot-wall)方式とがあり、またこれらの方式を常圧下で行なうか減圧下で行なうかにより4種類の成膜方法が存在する。

しかしながら、炭化珪素膜を得るためには、常

圧CVD法では基板の加熱温度を1300℃以上の高温にしなければならず、仮にホットウォール方式の常圧CVD法を実施した場合には、通常石英で形成されている反応炉もほぼ同温度に加熱されて損傷することになるので、このような問題のないコールドウォール方式の常圧CVD法を採用せざるを得なかった。また炭化珪素膜を得ようとする場合、一般的に、炭化法（例えば、アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 第42巻、第5号、第460～462頁（1983年））や二温連続法（例えば、ジャーナル オブ クリスタル グロース (J. Cryst. Growth) 第70巻、第287～290頁（1984年））を用いている。そしてこの方法を行なうためには基板を急昇温あるいは急冷しなければならず、この基板の急昇温あるいは急冷はホットウォール方式では不可能であり、これらが可能なコールドウォール方式の常圧CVD法または減圧CVD法を採用せざるを得なかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

また従来採用されていた上述のコールドウォール方式のCVD法は、基板をサセプタ上に基板面とサセプタ面とが対向するように載せるために1回の成膜操作における基板の処理枚数が少なく、量産性に劣るという欠点があった。

従って本発明の第1の目的は、前述の化学量論組成のSiCのみから成るX線透過膜の欠点を解消し、内部応力制御性、X線照射耐性、表面平滑性に優れた炭化珪素を含むX線透過膜を提供することにある。

また本発明の第2の目的は、前述のコールドウォール方式のCVD法による炭化珪素膜の成膜方法の欠点を解消し、内部応力制御性、X線照射耐性、表面平滑性に優れた炭化珪素を含むX線透過膜を量産性良く製造することができる方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上述の本発明の第1の目的は、珪素と炭素との比率(Si/C)が1.4～4.1である炭化珪素を含む膜からなることを特徴とするX線透過膜

しかしながら、前記の化学量論組成からなるSiCのみから成る膜は、以下のような欠点があることが明らかとなった。

(I) X線透過膜に要求されている内部応力は一般に $2 \times 10^8 \sim 10 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>であるが、化学量論組成のSiCのみから成る膜は成膜の際の条件変化に対して内部応力の制御性が悪く、上記範囲の内部応力値を得ることができない。

(II) 光学的バンドギャップエネルギーが大きく

(2.2～3.0 eV)、X線照射耐性が悪い。

ここにX線照射耐性とは、X線照射により、内部応力の変化およびそれに伴う面内歪みの発生が起らないことであり、X線リソグラフィの量産レベルでX線源として使用することが確実視されているシンクロトロン放射光(SOR)を用いた場合に $10^8$ 回程程度の露光回数に対するX線照射耐性が必要であると言われている。

(III) 十点平均粗さ(Rz)で数百nmあるいはそれ以上の値（但し多結晶の場合）となり表面の凹凸が大きい。

によって達成された。本発明の好ましい態様によれば、この珪素を含む膜は多結晶SiCと多結晶Siより成る。

また上述の本発明の第2の目的は、ホットウォール方式を用いたCVD法により、減圧下で、珪素含有ガスと炭素含有ガスを反応させるかまたは珪素-炭素含有ガスを分解させて、珪素と炭素との比率(Si/C)が1.4～4.1である炭化珪素を含む膜を基板上に形成することの特徴とするX線透過膜の製造方法によって達成された。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を詳細に説明する。

炭化珪素を含む膜が成膜されるべき基板として、直径 $76 \pm 0.5$  mm (3インチ)、厚さ $380 \pm 10$  μmのシリコンウェハ（面方位(100)・比抵抗 $0.5 \sim 5.0 \Omega/\text{cm} \cdot \text{N}$ -タイプ）を用いた。また成膜に使用した反応ガスは、SiH<sub>4</sub>、Cl<sub>2</sub> (99.999%)、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (>99.9999%)であり、キャリアガスは、H<sub>2</sub> (>99.999%)である。

第1図は、本実施例において炭化珪素を含む膜の成膜に用いた抵抗加熱方式によるホットウォール型減圧CVD装置を示すものであり、図中、1は横型反応炉、2は反応炉1の外周に3箇所設置され、それぞれの温度が独立に調整できる抵抗加熱式ヒーター、3は石英製基板ホルダー、4は排気ポンプ、5はバタフライバルブ、6はピラニゲージである。

第1図に示すように、5枚の基板Sを基板ホルダー3上に傾斜角60°で立てたのち、排気ポンプ4を作動させて反応炉1内を $1.0 \times 10^{-3}$  Torr以下の真空にし、次いで $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 及び $\text{H}_2$ を反応炉1に導入して基板S上に炭化珪素を含む膜の成膜を行なった。成膜条件を表-1に示す。

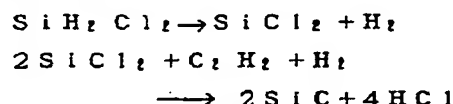
(以下余白)

表-1

基 板		シリコン(100) ウェハ
形 成 温 度		1000℃
ガス 流 量	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	200cc/min
	$\text{C}_2\text{H}_2$	10~50cc/min
	$\text{H}_2$	2000cc/min
ガス 組 成 比		$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2 = 4.0 \sim 20.0$
ガ ス 圧 力		10 Torr

反応炉1はヒーター2により加熱され、熱電対により反応炉内温度を実際に測定した温度(形成温度に相当する)は表-1に示すように1000℃である。反応炉1が加熱されたことにより基板Sも間接的に加熱された。

ガス圧力の制御は、排気ポンプ4直前に設置されたバタフライバルブ5の調整と反応炉内に導入される $\text{H}_2$ ガス流量の調整により行なった。ガス種として $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_2$ を使用して炭化珪素膜を成膜する場合の基本的な化学反応式を以下に示す。



上記の反応により膜厚2.0 $\mu\text{m}$ の炭化珪素を含む膜を基板であるシリコンウェハ上に形成した。

本実施例では、表-1に示すように、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ の流量を200cc/minに一定して $\text{C}_2\text{H}_2$ の流量を10~50cc/minに変化させることにより、反応ガス流量比( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 /$

$\text{C}_2\text{H}_2$ )を変化させ、これにより膜の内部応力および膜組成比がどのように変化するかを調べた。その結果を第2図に示す。同図によれば、膜の内部応力は反応ガス流量比( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$ )が4.0~4.5領域では圧縮応力になり、反応ガス流量比を徐々に増加させていくと、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2 = 5.0$ 付近で内部応力は殆んど零になる。そして、さらに反応ガス流量比を増加させていくと、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2 = 5.5$ 付近で内部応力は極大値をとり、その後内部応力は徐々に減少していき $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2 = 6.7$ では $10.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ の引張り応力、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2 = 20.0$ では $4.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ の引張り応力が得られた。

また、膜組成比については、反応ガス流量比( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$ )が4.0~5.8の領域では $\text{Si} / \text{C} = 1.0$ の化学量論組成になっているが、反応ガス流量比( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$ )が5.8より大きい領域ではシリッ

チ炭化珪素になっており、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  = 6.7では、 $\text{Si}/\text{C} = 1.4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 20.0$ では、 $\text{Si}/\text{C} = 4.1$ である。

X線透過膜の内部応力として、目標値とされている値は $2 \times 10^8 \sim 10 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ の引張り応力である。この値を満たす条件としては第2図からわかるように、反応ガス流量比( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ )が6.7~20.0の場合のシリッチ炭化珪素か、あるいは反応ガス流量比が約5.1の場合の $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成のSiCということになる。しかし、反応ガス流量比が5.1付近の領域における内部応力は変化が著しく、再現性良くこの内部応力値を満たすためには、反応ガス流量比6.7~20.0の条件で得られる、膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭化珪素膜が最も適応していることが判明した。

走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭

( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ )が4.0~5.8の領域の炭化珪素膜は(111)面に強い配向を示す多結晶 $\beta$ -SiCが折出していることが確認された。又、 $\text{Si}/\text{C} = 1.4$ となる $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 6.7$ 及び $\text{Si}/\text{C} = 4.1$ となる $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 20.0$ の領域のシリッチ炭化珪素膜は、 $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成の炭化珪素膜と同様に(111)面に強い配向を示す多結晶 $\beta$ -SiCと(111)面に強い配向を示す多結晶Siが折出していることが確認された。

フーリエ変換赤外吸収スペクトルにより、膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭化珪素膜は膜中に水素等の不純物が全く含まれていないことが確認された。

膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭化珪素膜の光学的バンドギャップエネルギーは、1.75 eV以下である。これに対して $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成のSiCのみから成る膜の光学的バンドギャップエネルギーは、

化珪素膜の表面形態は、丸みをおびた小さな凹凸が表面に存在する構造である。この膜の断面形態は、SEM観察において粒界をかなりはっきりと確認することができ、40 nm程度の粒径の粒子によって膜形成されている。これに対して $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成のSiC膜の表面形態は、角張った結晶面が表面に存在する構造である。また、この膜の断面形態は、SEM観察において粒界を確認することができない。

膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭化珪素膜の表面の凹凸(表面粗さ)は、触針法により測定した結果、10点平均粗さ( $R_z$ )で約50 nm程度である。これに対して $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成のSiC膜の表面の凹凸(表面粗さ)は十点平均粗さ( $R_z$ )で数百 nm程度である。

Cuをターゲットとした薄膜測定用X線回折( $K\alpha$ 線)により測定したX線回折パターンを第3図に示す。同図から分かるように、 $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成となる反応ガス流量比

2.0~2.2 eVである。

上記したように、膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭化珪素膜は、膜中に水素などの不純物が含まれていないだけでなく、光学的バンドギャップエネルギーが1.75 eV以下と $\text{Si}/\text{C} = 1.0$ の化学量論組成のSiCのみから成る膜の光学的バンドギャップエネルギーよりも小さいことから、実際にX線リソノグラフィー用マスクに適用した場合、X線照射耐性(電離放射線耐性)は、膜組成比( $\text{Si}/\text{C}$ )が1.4~4.1のシリッチ炭化珪素膜の方が化学量論組成のSiCのみから成る膜よりも優れていることが明らかである。

そして5枚の基板上に形成したシリッチ炭化珪素膜の上記の物性は、実質的同一であった。

以上本発明の実施例を説明してきたが、本発明は以下の応用例や変形例を含むものである。

(i) 実施例では基板として、シリコンウェハを用いたが、ガラス、炭化珪素等の他の基板を用いることもできる。

(ii)実施例では反応ガスとして、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  とを使用したが、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$  及び  $\text{SiH}_3\text{F}$  から選ばれる少なくとも1種と、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CF}_4$  及び  $\text{C}_3\text{H}_8$  から選ばれる少なくとも1種との組み合わせからなる各種反応ガスを用いることができる。その際の珪素含有ガスと炭素含有ガスの組成比は、 $\text{Si}/\text{C}$  が1.4~4.1の炭化珪素を含む膜を得るべく、実験により決定される。また珪素-炭素含有ガスを用いることもでき、この場合には、分解により  $\text{Si}$  リッチ炭化珪素膜が形成される。

(iii) 実施例では形成温度を1000℃、ガス圧力を10Torrとしたが、前者を1000±5℃に制御し、後者を8~100Torrの範囲に設定することもできる。

(iv)実施例では基板数を5枚として、ほぼ同一物性の  $\text{Si}$  リッチ炭化珪素膜を形成したが、さらに基板の枚数を増加してもほぼ同一物性の  $\text{Si}$  リッ

チ炭化珪素膜を作製することもできる。

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、内部応力制御性、X線照射耐性、表面平滑性に優れた炭化珪素を含む膜からなるX線透過膜が提供された。

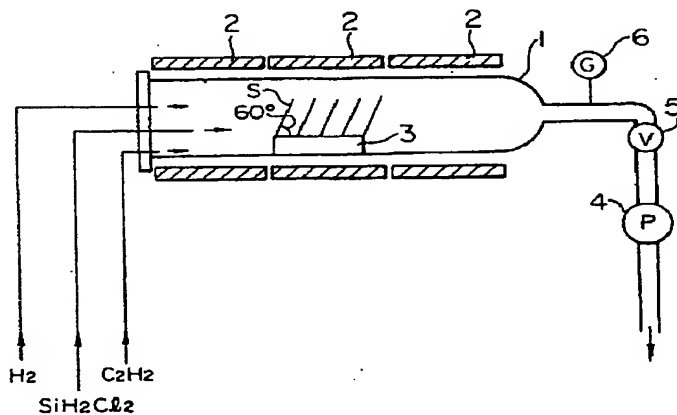
また本発明によれば上記の優れた性質を有する炭化珪素を含む膜からなるX線透過膜を量産性良く製造することができる方法が提供された。

#### 4. 図面の簡単な説明

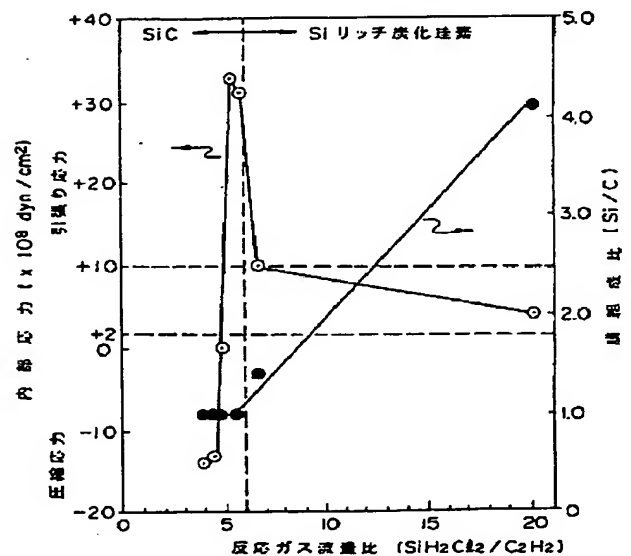
第1図は、本発明のX線透過膜の製造方法を実施するためのホットウォール型減圧CVD装置の概略図、第2図は、反応ガス流量比の変動に伴う膜の内部応力および膜組成比の変化を示すグラフ、第3図は、反応ガス流量比の変動に伴う膜のX線回折パターン図である。

1…反応炉、2…ヒーター、3…基板ホルダー、4…排気ポンプ、5…バタフライバルブ、6…ピラニゲージ、S…基板。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

